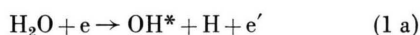
Abb. 2. Dampdruckkurve des In_2S_3 .

Spektroskopischer Nachweis zweier CH - und C_2 -Gruppen unterschiedlicher Rotationsverteilung

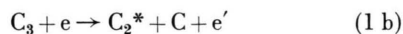
H. MEINEL

DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe,
Abteilung Spektroskopie, Stuttgart(Z. Naturforsch. **25 a**, 302–304 [1970]; eingeg. am 18. Dezember 1969)

Die in Verbrennungsprozessen und Entladungen häufig auftretenden kurzlebigen Radikale wie OH , CH , C_2 zeigen in vielen Fällen bezüglich der Rotation Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung und sind daher als Temperaturindikatoren nicht zuverlässig^{1,2}. In einer früheren Arbeit^{3,4} konnte nun gezeigt werden, daß die anomale Rotationsbesetzung von OH und C_2 in Niederdruckplasmen durch eine Überlagerung aus zwei Boltzmann-Verteilungen auf Grund unterschiedlicher Bildungsmechanismen erklärt werden kann. Es wurden die Begriffe von heißen (Anregungstemperatur T_{exc}) und kalten (Gastemperatur T_g) Molekülgruppen eingeführt. So kann die heiße Gruppe durch Spaltung eines mehratomigen Elternmoleküls entstehen:



(mit Wasserdampf als Verunreinigung in einer Entladung)



(infolge C_3 -Verdampfung aus der heißen Graphitelektrode eines Bogens).

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. MEINEL, DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38.

¹ G. NDAALIO u. J. M. DECKERS, *Canad. J. Phys.* **45**, 2441 [1967].

² R. BLEEKRODE u. W. NIEUWPOORT, *J. Chem. Phys.* **43**, 3680 [1965].

Reaktors des Hahn-Meitner-Instituts Berlin-Wannsee begrenzt. Nach beendeter Aktivitätsmessung wurde das In_2S_3 durch Einstellung eines geeigneten Temperaturverlaufs für die nächste Messung jeweils wieder in den Verdampfungsraum zurücktransportiert.

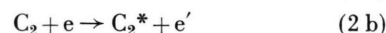
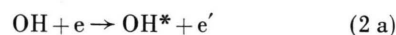
Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Aus der Steigung der Geraden und dem Ordinatenwert für $1/T \rightarrow 0$ extrapoliert ergibt sich folgender Verlauf für die Dampdruckkurve:

$$\log p = -1,118 \cdot 10^4/T + 9,23 \quad (2)$$

(p in Torr, T in K).

Während die Temperaturbestimmung auf 1% genau war, können die berechneten Dampdruckwerte mit einem systematischen Fehler von 10–15% behaftet sein, da die Öffnung in der Trennwand kegelförmig war und nicht die Zylinderform hatte, welche bei der Berechnung von α vorausgesetzt worden war³.

Die kalte Gruppe dagegen resultiert aus bloßer Anregung der bereits im Grundzustand vorhandenen Radikale



Das CH -Radikal

Für den $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ -Zustand kann in einer Hohlkathodenentladung⁴ auf analoge Weise eine Deutung der „Anomalie“ in der Rotationsbesetzung gegeben werden. Für die Intensität I einer emittierten Spektrallinie aus optisch dünner Schicht gilt – falls Boltzmann-Verteilung vorliegt –

$$I \sim n \nu^4 \frac{P_{N'N''}}{Q_{\text{rot}}} \exp\{-E_{\text{rot}}(N')/kT_{\text{rot}}\}, \quad (3)$$

worin n die Teilchenzahl, ν die Wellenzahl, P die Übergangswahrscheinlichkeit, Q die Zustandssumme und E die Rotationsenergie darstellt. In der halblogarithmischen Auftragung nach Abb. 1 weisen dann die Abweichungen von einer Boltzmann-Geraden (Steigung $1/T_{\text{rot}}$) auf Störungen in der Boltzmann-Besetzung hin.

Die Aufnahmen wurden an einem Jarrell-Ash 5m-Ebert-Spektrograph in II. Ordnung (Dispersion 0,6 Å/mm, praktisches Auflösungsvermögen $\sim 250\,000$) durchgeführt. Damit konnten die aufgelösten R_1 -Spin-Komponenten zwischen $N'=5$ und 22 des $A^2\Delta-X^2\Pi$ -Systems ausgewertet werden. Nachdem die Zustände $^2\Pi$ und $^2\Delta$ zwischen dem Hundschen Kopplungsfall a

³ H. MEINEL, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 977 [1967].

⁴ H. MEINEL u. L. KRAUSS, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **9**, 443 [1969].

⁵ N. H. KIESS u. H. P. BROIDA, *Astrophys. J.* **123**, 166 [1956].

⁶ CH. E. MOORE u. H. P. BROIDA, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **63 A**, 19 [1959].



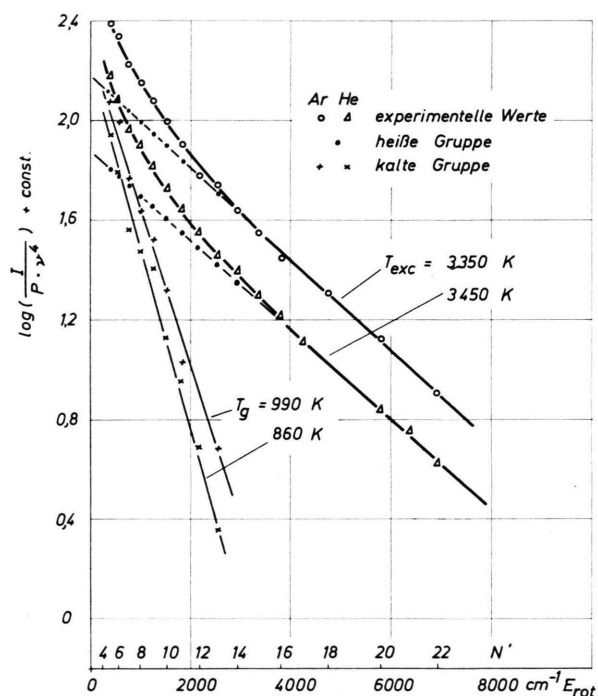
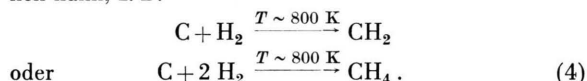


Abb. 1. Rotationsverteilung von $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ in einer Hohlkathodenentladung; Graphithohlkathode, 150 mA, 3 Torr Argon bzw. Helium; Rotationsanalyse nach ^{5, 6}.

und b liegen, wurden die Linienstärken nach KOVACS ⁷ berechnet. Die nach mehreren Schritten resultierende Restintensität aus der Differenz der beobachteten Gesamtintensität und dem Anteil der extrapolierten Boltzmann-Verteilung der heißen Gruppe stellt die kalte Gruppe dar. Während diese durch eine reine Anregung analog Gl. (2) gebildet wird, deutet die heiße Gruppe wieder auf eine Spaltungsreaktion eines mehratomigen Elternmoleküls CH_x (z. B. CH_2) hin, das aus dem Kohlenstoff der Graphithohlkathode und dem Wasserstoff aus Wasserdampfspuren in der Entladung entstehen kann, z. B.



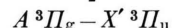
Infolge Relaxation zeigt nun die heiße Gruppe oberhalb 0,1 Torr nicht mehr die ursprüngliche Besetzung im Moment der Moleküleinstellung. Bei diesem Druck beträgt die mittlere Stoßrate pro Molekül $\sim 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und liegt damit in der Größenordnung der Strahlungsrate ($1/\tau_{\text{CH}} = 2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$). Die beobachtete Boltzmann-Verteilung stellt somit eine „Momentaufnahme“ wäh-

rend des Abkühlungsprozesses innerhalb der Lebensdauer des Zustandes dar, womit eine Anregungstemperatur T_{exc} definiert ist. Der unterschiedliche Charakter der beiden so gewonnenen Temperaturen zeigt der Vergleich einer Entladung mit Helium und Argon als Trägergas (Abb. 1): In der Entladung mit Helium hat CH die höhere Anregungstemperatur verglichen mit Argon (höhere Elektronentemperatur von He gegenüber Ar); die Gastemperatur liegt dagegen bei Argon höher (geringere Temperaturleitfähigkeit von Ar gegenüber He). Aus der relativen Intensität der beiden Molekülgruppen ergibt sich nach Gl. (3) die Häufigkeit von Spaltungs- und Anregungsreaktion. In Argon liegt der Zahlenwert bei 3, in Helium bei 1,8 und ist damit wesentlich niedriger als für OH, wo die H_2O -Spaltung [Gl. (1a)] gegenüber der reinen OH-Anregung [Gl. (2a)] rund zehnmal häufiger ist ⁴.

Eine ähnliche Deutung für die Rotationsbesetzung von CH als Folge von zwei Boltzmann-Verteilungen geben BRENNEN und CARRINGTON ⁸ in der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ mit überschüssigem N_2 , Ar und He ($p = 0,1$ bis 8,5 Torr). Als Ursache für die hohe Rotationstemperatur wird eine Chemolumineszenzreaktion angenommen.

Das C_2 -Radikal

Der entscheidende Einfluß des Reaktionsablaufs auf die Besetzung wird aus der Auswertung der C_2 -Banden deutlich. Dazu wurden im C_2 -Swan-System



die aufgelösten R_1 -Spinkomponenten zwischen $N=8$ und 46 ausgewertet. Die Linienstärken für den allgemeinen Kopplungsfall wurden nach KOVACS ⁷ berechnet. Abb. 2 ($\Delta-\Delta$ untere Gerade) zeigt die Rotationsbesetzung in C_2 unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für CH in Abb. 1. Das C_2 zeigt keine heiße Gruppe, das Molekül ist demnach zunächst als Radikal entstanden und erst in einem zweiten Schritt angeregt worden. Die beobachtete Boltzmann-Gerade ergibt eine Gastemperatur von 1020 K, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit $T_g = 990 \text{ K}$ aus der kalten CH-Gruppe übereinstimmt ¹⁰. Nachdem keine heiße C_2 -Gruppe beobachtet wird, kann man schließen, daß eine Gl. (1) äquivalente Spaltungsreaktion nicht existiert. Durch Reaktion (4) kann lediglich ein Elternmolekül für CH, aber nicht für C_2 gebildet werden. Die dazu notwendige Reaktionsgleichung, z. B.



läuft aber erst bei höheren Temperaturen ab ^{11, 12}.

Andererseits findet auch eine direkte C_2 -Verdampfung, wie sie vom heißen Brennfleck der Graphitelektrode einer Bogenentladung erfolgt [Gl. (1b)], von

⁷ I. KOVACS, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, A. Hilger Ltd., London 1969.

⁸ W. BRENNEN u. T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **46**, 7 [1967].

⁹ E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 84 [1963].

¹⁰ Die Verteilung in Abb. 2 ist außerdem ein guter Test für die Homogenität des Glimmlichts, da ein Temperaturgra-

dient in der Lichtquelle zwangsläufig zu einer Überhöhung der Intensität über die Boltzmann-Gerade bei niedrigen Rotationsquantenzahlen führen müßte.

¹¹ R. F. BADDOUR u. J. M. IWASYK, Ind. Eng. Chem., Process Design & Development **1**, 169 [1962].

¹² S. J. STECK, G. A. PRESSLEY JR., SIN-SHONG LIN u. F. E. STAFFORD, J. Chem. Phys. **50**, 3196 [1969].

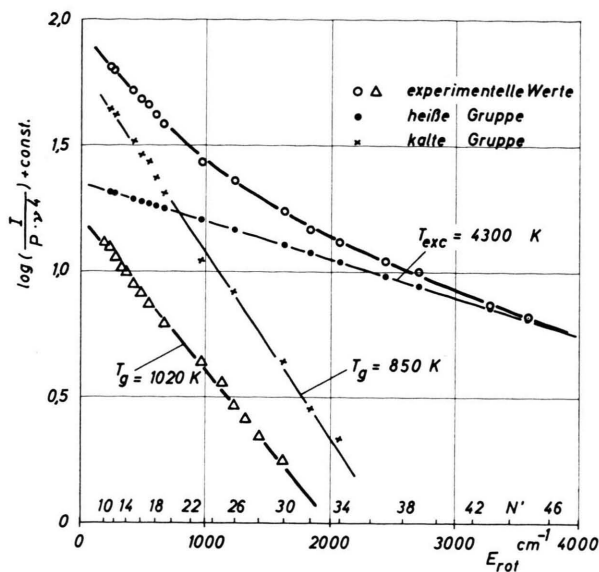


Abb. 2. Rotationsverteilung von C_2 (A^3II_g , $v'=0$) in einer Hohlkathodenentladung. \circ : Eisenhohlkathode, 150 mA, 2 Torr Argon + 1 Torr Methan; \triangle : Graphithohlkathode, 150 mA, 3 Torr Argon; Rotationsanalyse nach ⁹.

der gekühlten Graphithohlkathode nicht statt. Es konnte schon am Bogen gezeigt werden ⁴, daß eine Kühlung der Graphitelektrode von 2400 K auf 1800 K die heiße C_2 -Gruppe zum Verschwinden bringt, nachdem der C_3 -Partialdruck in diesem Temperaturintervall um 7 Größenordnungen abnimmt. In entsprechender Weise kann man auch aus der Emission der Hochdruckbanden von C_2 , die zum Swan-System (A^3II_g , $v'=6$) gehören und ebenfalls nur als kalte Gruppe beobachtet werden, auf getrennten Bildungs- und Anregungsprozeß schließen ¹³.

¹³ H. MEINEL u. G. MESSERLE, *Astrophys. J.* **154**, 381 [1968].

Durch Zusatz von Methan zum Trägergas Argon (1 Torr CH_4 , 2 Torr Ar) und Gasfluß durch die Hohlkathode konnte jedoch erreicht werden, daß auch die heiße C_2 -Molekülgruppe emittiert wird (Abb. 2, obere Kurve \circ). Diese Beobachtung deutet auf eine Reaktion hin, in der C_2^* direkt durch Spaltung eines Elternmoleküls C_2X gebildet werden kann ¹⁴. Dabei liegt in diesem Fall die Häufigkeit der Spaltungsreaktion etwa 1,8-mal höher als die reine Anregungsreaktion für C_2 . Der Molekülspaltung muß eine Polymerisation vorausgegangen sein, wobei sich aus Kohlenstoff und Methan z. B. Äthylen-, Acetylen-Moleküle etc. bilden konnten. So zeigen auch massenspektrometrische Untersuchungen ¹², daß bei Zusatz von Methan in Gegenwart von C bzw. CH_2 bevorzugt Moleküle wie C_2H_4 , C_3H_x und höhere Kohlenwasserstoffe entstehen können. Daß in der Hohlkathodenentladung tatsächlich eine Polymerisation von Kohlenwasserstoffen abläuft, zeigt die gleichzeitig beobachtete Emission der C_3 -Bande bei 4050 Å. Solange nur die kalte C_2 -Gruppe erscheint, konnte dagegen die C_3 -Bande selbst bei Zusatz von Wasserstoff nicht beobachtet werden. Das deutet wiederum darauf hin, daß allein aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach Gl. (4) in einer Glimmentladung offenbar keine Kohlenstoffkette C_nX aufgebaut werden kann.

Da aber Kohlenwasserstoffe sowie C_3 spektroskopisch zumindest in Emission nur sehr schwer nachweisbar sind, kann die heiße C_2 -Molekülgruppe auch als Indikator für die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen angesehen werden.

Herrn Professor Dr. I. KOVACS, Budapest, gilt mein aufrichtiger Dank für die zur Verfügung gestellten Gleichungen zur Berechnung der Linienstärken vor Veröffentlichung seines Buches. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

¹⁴ Der niedrige Wert der Gastemperatur (850 K) aus der kalten Gruppe gegenüber 1020 K resultiert lediglich aus der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit des Kathodenmaterials (Eisen bzw. Graphit).